

# LIQUID PHASE GROWTH METHOD FOR SINGLE CRYSTAL SiC

Publication number: JP2000256091

Publication date: 2000-09-11

Inventor: YAMADA MASUZO; YANO KICHIYA; HIRAMOTO  
MASANOBU

Applicant: NIPPON PILLAR PACKING

Classification:

- international: C30B11/08; C30B29/36; H01L21/208; C30B11/00;  
C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B11/08;  
C30B29/36; H01L21/208

- european:

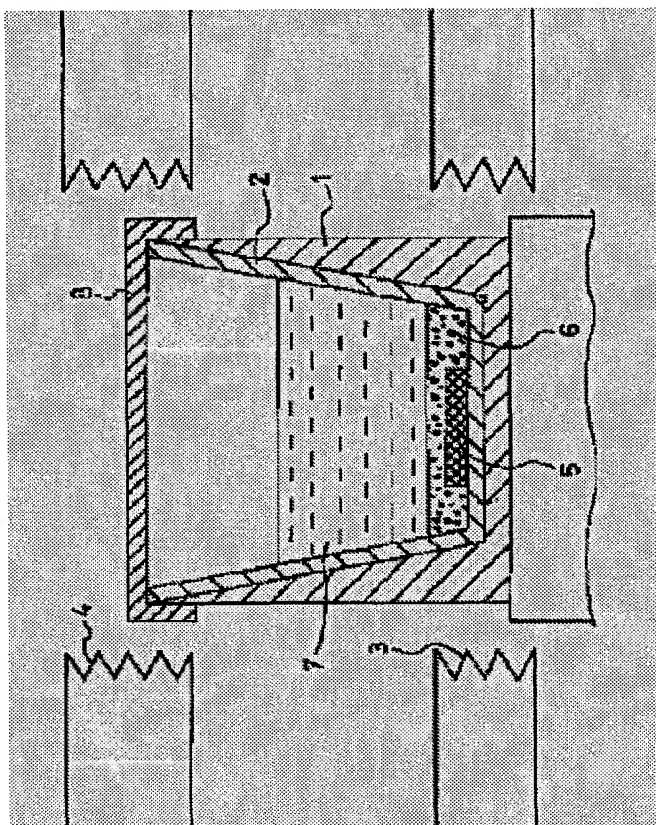
Application number: JP19990058254 19990305

Priority number(s): JP19990058254 19990305

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000256091

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently grow a bulk single crystal SiC which is almost free from the occurrence of micro-pipe defects or crystal defects or the like, in which polycrystallization by enclosing Si-lumps does not occur and which has high quality and high performance. **SOLUTION:** The single crystal is grown on the surface of a SiC single crystal substrate 5 by immersing and keeping the SiC single crystal substrate 5 in a SiC molten liquid containing C-atom in excess for a prescribed time, which SiC molten liquid is obtained by arranging an  $\alpha$ -SiC single crystal substrate 5 being a seed crystal on the bottom part of a crucible 1 containing C-atom, then filling SiO<sub>2</sub> powder 6 so as to cover the upper surface of the  $\alpha$ -SiC single crystal substrate 5, further filling mixed powder 7 of SiO<sub>2</sub> powder and SiC powder on the SiO<sub>2</sub> powder 6, and heating, while keeping the such state, both powders under an inert atmosphere while keeping the temp. difference between the upper part and the bottom part in such a manner that the temp. at the bottom part is lower than that at the upper part, in order to decompose the both powders.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

特開2004-380168 (特許第380168号) No.5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-256091  
(P2000-256091A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ノート (参考)
C 3 0 B 11/08		C 3 0 B 11/08	4 G 0 7 7
	29/36		A 5 F 0 5 3
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-58254  
(22) 出願日 平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71) 出願人 000229737  
日本ビラー工業株式会社  
大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号  
(72) 発明者 山田 益三  
兵庫県三田市下内神字打場541番地の1  
日本ビラー工業株式会社三田工場内  
(72) 発明者 谷野 吉弥  
兵庫県三田市下内神字打場541番地の1  
日本ビラー工業株式会社三田工場内  
(74) 代理人 100072338  
弁理士 鈴江 孝一 (外1名)

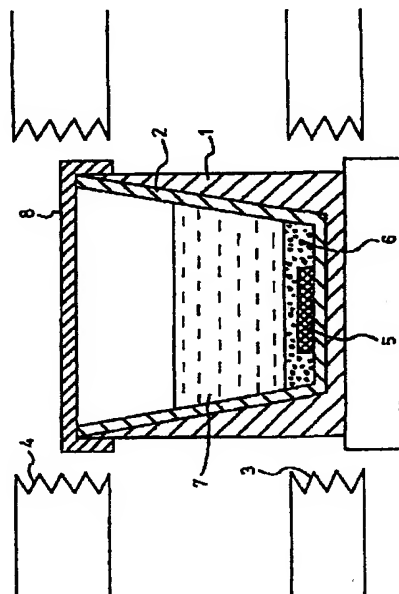
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶SiCの液相育成方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロバンプ欠陥や結晶欠陥等の発生が少なく、非常に高品質高性能で、かつ、バルク状の単結晶SiCを効率的に育成できるようにする。

【解決手段】 C原子を含む坩堝1内の底部に種結晶となる $\alpha$ -SiC単結晶基板5を配置し、この $\alpha$ -SiC単結晶基板5の上面を覆うようにSiO<sub>2</sub>粉末6を充填するとともに、さらにその上部にSiO<sub>2</sub>粉末とSiC粉末の混合粉末7を充填した状態で、底部側が低温となるように上下の温度差を保ちながら不活性雰囲気中で加熱し両粉末を分解させて得られるC原子を過剰に含むSi融液中にSiC単結晶基板5を所定時間に亘り浸漬保持させることにより、SiC単結晶基板5の表面に単結晶を育成させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも炭素(C)原子を含む坩堝内の底部に種結晶となる炭化珪素(SiC)単結晶基板を配置し、このSiC単結晶基板の上面を覆うように坩堝内に二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)粉末を充填するとともに、さらにその上部にSiO<sub>2</sub>粉末とSiC粉末の混合粉末を充填した状態で、底部側が低温となるように上下の温度差を保ちながら不活性雰囲気中で加熱して両粉末を溶解させ、その融液中に上記SiC単結晶基板を所定時間に亘り浸漬保持させることにより、SiC単結晶基板の表面に単結晶を育成させることを特徴とする単結晶SiCの液相育成方法。

【請求項2】 上記混合粉末におけるSiO<sub>2</sub>粉末とSiC粉末の混合割合は、1:10~10:1の範囲である請求項1に記載の単結晶SiCの液相育成方法。

【請求項3】 上記加熱時における両粉末の温度差を10~100℃の範囲に保ちながら坩堝内の上部を2000~2200℃まで加熱昇温させる請求項1または2に記載の単結晶SiCの液相育成方法。

【請求項4】 上記坩堝として、黒鉛製坩堝あるいはその内面にSiCもしくは焼結SiCのコーティング層を施した坩堝を使用する請求項1ないし3のいずれかに記載の単結晶SiCの液相育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、単結晶SiCの液相育成方法に関するもので、詳しくは、発光ダイオードやX線光学素子、高温半導体電子素子の基板ウエハなどとして用いられる単結晶SiCの液相育成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 SiC(炭化珪素)は、耐熱性および機械的強度に優れているだけでなく、放射線にも強く、さらに不純物の添加によって電子や正孔の価電子制御が容易である上、広い禁制帯幅を持つ(因みに、6H型のSiC単結晶で約3.0eV、4H型のSiC単結晶で3.26eV)ために、Si(シリコン)やGaAs(ガリウムヒ素)などの既存の半導体材料では実現することができない高温、高周波、耐電圧、耐環境性を実現することが可能で、次世代のパワーデバイス用半導体材料として注目され、かつ期待されている。

【0003】 この種の単結晶SiCの育成方法として、従来、黒鉛坩堝内の低温側に種結晶を固定配置し、高温側に原料となるSiC粉末を挿入配置して黒鉛坩堝内を不活性雰囲気中で2100~2400℃の高温に加熱することによって、上記SiC粉末を昇華させて低温側の種結晶の表面上で再結晶させて単結晶の育成を行なう昇華再結晶法(改良レーリー法)が一般的に知られている。

【0004】 しかし、上記の昇華再結晶法により製造さ

れた単結晶SiCには多種の欠陥が存在し、性能的にも品質的にも安定した単結晶が得られないという問題がある。その理由は次のとおりである。すなわち、昇華の際、SiC粉末はいったんSi、SiC<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cに分解されて気化し、さらに坩堝の構成元素である黒鉛の一部も昇華するために、温度変化によって種結晶の表面に到達するガスの種類が異なり、これらの分圧を化学量論的に正確に制御することは技術的に非常に困難であり、そのために不純物が混入しやすく、その混入した不純物や熱に起因する歪みの影響で結晶欠陥やマイクロバンプ欠陥等が発生しやすい。また、昇華再結晶法では成長条件の変化に伴い結晶の多形転移を生じやすいという欠点もある。

【0005】 このような昇華再結晶法による単結晶SiCの育成方法のもつ問題を解消するものとして、Si液相エピタキシャルによる単結晶SiC育成方法(以下、LPE法という)が提案されている。このLPE法は、Cを含む坩堝内に収容されたシリコン(Si)融液中に坩堝の構成元素であるCとの反応により生成したSiCを溶解させ、ホルダで支持したSiC単結晶基板をSi融液の低温域に浸漬させることにより、該SiC単結晶基板の表面上にSiC単結晶を成長させる方法である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記したLPE法により製造された単結晶SiCは、昇華再結晶法でみられるようなマイクロバンプ欠陥や結晶欠陥などが少なく、かつ、多形転移の発生もなく、昇華再結晶法で製造される単結晶SiCに比べて品質的に優れている反面、育成速度が10μ/hと遅く、単結晶SiCの生産性が低く、生産コストが非常に高価なものになる。その上、バルク状の単結晶SiCを得ようとして長時間に亘る単結晶成長を行なうと、坩堝の低温部や、Si融液の低温域に浸漬されたSiC単結晶基板を支持するためのホルダに多くの多結晶が成長し、この多結晶の成長によって単結晶の成長が妨げられるために、バルク状の単結晶が得られない。したがって、このLPE法はSiC単結晶基板上に極く薄い単結晶SiCを形成する液相エピタキシャル成長に適用できるに過ぎず、バルク状単結晶SiCの育成には適用できない。

【0007】 また、LPE法ではSiCの成長温度がSiの融点よりも300℃程度高温であるために、Siの気化によりSi融液中のSiC濃度が上がって過飽和になりやすく、その結果、Si塊が育成されるSiC単結晶間に封じ込まれて多結晶化しやすいという問題があり、これらのことが既述のようにSiやGaAsなどの既存の半導体材料に比べて多くの優れた特徴を有しながらも、その実用化を阻止する要因になっている。

【0008】 本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、マイクロバンプ欠陥や結晶欠陥等の発生が少ないとともに、Si塊の封じ込みによる多結晶化もなく、非常

に高品質高性能で、かつ、バルク状の単結晶 SiC を効率よく育成することができ、半導体材料としての実用化を促進できる単結晶 SiC の液相育成方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る単結晶 SiC の液相育成方法は、少なくとも C 原子を含む坩堝内の底部に種結晶となる SiC 単結晶基板を配置し、この SiC 単結晶基板の上面を覆うように坩堝内に SiO<sub>2</sub> 粉末を充填するとともに、さらにその上部に SiO<sub>2</sub> 粉末と SiC 粉末の混合粉末を充填した状態で、底部側が低温となるように上下の温度差を保ちながら不活性雰囲気中で加熱して両粉末を溶解させ、その融液中に上記 SiC 単結晶基板を所定時間に亘り浸漬保持させることにより、SiC 単結晶基板の表面に単結晶を育成させることを特徴とするものである。

【0010】上記のような本発明によれば、加熱に伴い下層の SiO<sub>2</sub> 粉末が酸化珪素 (SiO) と O<sub>2</sub> に分解されるとともに、その上層の混合粉末が Si 原子、C 原子、SiO および O<sub>2</sub> にそれぞれ分解され、かつ、Si 原子が溶解されて Si 融液が形成される。このとき、SiO<sub>2</sub> 粉末単独からなる下層と SiC を含む混合粉末からなる上層とでは、SiO<sub>2</sub> と SiC との熱伝導率の差により下層側の方が上層よりも低温になり、このような温度勾配の形成に伴う Si 融液の拡散、対流によって C 原子が Si 融液中の低温域に輸送される。一方、坩堝内の底部に配置された SiC 単結晶基板は融液中の低温域に浸漬保持されているために、その表面の運動エネルギーは比較的小さい状態に保たれており、輸送されてきた Si 原子と C 原子は運動エネルギーの小さい SiC 単結晶基板の表面上で速やかに反応し、該表面に SiC エピタキシャル層が成長されることになる。

【0011】また、上記のような SiC エピタキシャル成長時において、高温域の融液により加熱された坩堝からも C 原子が分解されて Si 融液中に溶け込み、上層の混合粉末から分解された C 原子と相俟って Si 融液中の C 原子が過剰になり、その結果、SiC 濃度が過飽和になって、Si 塊が育成され、これが SiC 単結晶間に封じ込まれて多結晶化しやすくなる。

【0012】ところが、その過剰 C 原子を含む Si 融液が上記の温度勾配に伴う拡散、対流によって低温域に輸送される際、下層の SiO<sub>2</sub> 粉末から分解された SiO により C 原子がふろい (フィルター) にかけられることになり、過剰な C 原子と分解した O<sub>2</sub> との反応により CO あるいは CO<sub>2</sub> にガス化されて融液の上方 (系外) へ排出されるとともに、適正量の C 原子が低温域に輸送されて SiC 単結晶基板の表面に供給される。したがって、C 原子の過剰に伴う SiC 濃度の過飽和に起因して Si 塊が育成され、それが SiC 単結晶間に封じ込まれることによる多結晶化を生じることなく、液相エピタ

キシャル成長であることによるマイクロバンプ欠陥などの発生防止と相俟って、高品質高性能で、かつ、バルク状の単結晶 SiC を育成させることが可能である。

【0013】本発明に係る単結晶 SiC の液相育成方法において、上層の混合粉末における SiO<sub>2</sub> 粉末と SiC 粉末の混合割合としては、1:10~10:1 の範囲であればよいが、最も好ましい混合割合は、後述の実施例でも説明するように 4:1 である。

【0014】また、本発明に係る単結晶 SiC の液相育成方法における加熱温度としては、上下両粉末層の温度差を 10~100℃ の範囲に保ちながら、坩堝内の上部温度が 2000~2200℃ まで昇温される程度が好ましい。

【0015】また、本発明に係る単結晶 SiC の液相育成方法に使用する坩堝としては、構成元素として C 原子を含むものであればよい。具体的には、黒鉛製の坩堝や C、SiC または SiC と窒化アルミニウムとの混合物の焼結体などからなる坩堝を用いればよい。また、坩堝の内面に SiC もしくは焼結 SiC のコーティングを施したものを使用してもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面にもとづいて説明する。図 1 は本発明に係る単結晶 SiC の液相育成方法の実施に際し使用される育成装置の概略断面図である。この育成装置は、底内径 40mm、上部口径 60mm、深さ 60mm のカーボン製坩堝 1 の内面に熱化学的蒸着法 (熱 CVD 法) によって約 100μm 厚さの SiC コーティング層 2 を施している。この坩堝 1 の底部外周および上部外周にはそれぞれ高周波誘導コイルからなる加熱ヒーター 3 および 4 が配設されている。

【0017】そして、上記坩堝 1 内の底部に、昇華法により直径 20mm、厚さ 0.4mm の大きさに作製された種結晶、例えば 6H 型の α-SiC 単結晶基板 5 をその C 軸方向の (0001) 面が上面となるように配置し、この α-SiC 単結晶基板 5 の上面を覆うように粒径が 1μm 以下の SiO<sub>2</sub> 粉末 6 を約 1mm 厚さで坩堝 1 内に充填するとともに、さらにその上部に、SiO<sub>2</sub> 粉末と SiC 粉末とが 1:4 の割合に混合された混合粉末 7 を約 40mm の厚さで坩堝 1 内に充填した上、坩堝 1 の上部開口をカーボン製の蓋 8 で閉鎖する。

【0018】この状態で、加熱ヒーター 3 および 4 に高周波電流を通して坩堝 1 をその上下で 20~50℃ の温度差が保たれ、かつ、不活性ガス雰囲気中で坩堝 1 の上部が 2200℃ に昇温されるように誘導加熱することによって、図 2 のモデル図に示すように、坩堝 1 内部の上層に充填された混合粉末 7 の SiO<sub>2</sub> が SiO と O<sub>2</sub> に、かつ、SiC が Si 原子と C 原子にそれぞれ分解され、その分解された Si 原子が溶解されて Si 融液が形成されるとともに、坩堝 1 内部の下層に充填された S

SiO<sub>2</sub>粉末6がSiOとO<sub>2</sub>に分解される。

【0019】上記の加熱時において、SiO<sub>2</sub>粉末6単独からなる下層とSiCを含む混合粉末7からなる上層とでは、SiO<sub>2</sub>とSiCとの熱伝導率の差により下層側の方が上層よりも低温となるような温度勾配が形成されることになり、このような温度勾配の形成に伴うSi融液の拡散、対流によってC原子がSi融液中の低温域に輸送される。一方、α-SiC単結晶基板5はSi融液中の低温域に浸漬保持されていることから、その表面の運動エネルギーは比較的小さい状態に保たれており、低温域に輸送されてきたC原子は運動エネルギーの小さいα-SiC単結晶基板5の表面上で速やかにSiと反応し、該表面にSiCエピタキシャル層が成長されることになる。

【0020】上記のごときSiCエピタキシャル成長時において、加熱ヒーター3および4ならびに高温域のSi融液により加熱された坩堝1内面のSiCコーティング層2からもC原子が分解されてSi融液中に溶け込むために、混合粉末7から分解されたC原子と相俟ってSi融液中のC原子は過剰になる。

【0021】ところで、その過剰C原子を含むSi融液が上記の温度勾配に伴う拡散、対流によって低温域に輸送される際、下層のSiO<sub>2</sub>粉末6から分解されたSiOによりC原子がフィルターにかけられることになり、過剰なC原子と分解したO<sub>2</sub>との反応によりCOあるいはCO<sub>2</sub>にガス化されてSi融液の上方の空間に至り、かつ、カーボン製蓋8に形成されているガス抜き孔（図示省略する）から坩堝1外へ排出され、適正量のC原子が低温域に輸送されてα-SiC単結晶基板5の表面に供給されることになって、C原子の過剰に伴うSiC濃度の過飽和に起因してSi塊が育成され、それがSiC単結晶間に封じ込まれることによる多結晶化の発生が起らない。

【0022】このように多結晶化の発生がないことと、液相エピタキシャル成長であることによるマイクロバンプ欠陥などの発生がないことが相俟って、α-SiC単結晶基板5の表面に高品質高性能で、かつ、厚みの大きい単結晶SiCを育成させることが可能である。

【0023】因みに、上述のように、坩堝1の上部を誘導加熱によって2200℃に昇温させた状態を4時間保持した後冷却して坩堝1からα-SiC単結晶基板5を取り出し、その表面のガラス層をダイヤモンド製のワ

イヤークッターにより切除した後、非酸でSiO<sub>2</sub>層を除去してみたところ、α-SiC単結晶基板5の表面に約50μmの単結晶SiCが育成されていることが確認された。

【0024】なお、上記実施の形態では、上記α-SiC単結晶基板5として6H型のものを用いたが、4H型のものを使用してもよい。

【0025】

【発明の効果】以上のように、請求項1及び請求項4に記載の発明によれば、坩堝内の上下にSiO<sub>2</sub>粉末及びSiC粉末の混合粉末とSiO<sub>2</sub>粉末単独とを層状に充填した状態での加熱処理を採用することにより、種結晶となるSiC単結晶基板の表面の運動エネルギーが小さい状態となるような温度勾配を形成することができるとともに、液相成長では避けられない過剰なC原子の一部をガス化（COあるいはCO<sub>2</sub>）し系外へ排出させつつ、常に適正量のC原子をSi融液の低温域に配置されたSiC単結晶基板の表面に供給させるようなフィルター作用を生起してC原子の過剰に伴うSiC濃度の過飽和に起因してSi塊が育成され、これがSiC単結晶間に封じ込まれることを防止することができる。したがって、Si融液による液相エピタキシャル成長であることによるマイクロバンプ欠陥や結晶欠陥等の発生が少ないことと、Si塊の封じ込みによる多結晶化がないこととの相乗によって、非常に高品質高性能で、かつ、厚みのあるバルク状の単結晶SiCを効率よく育成することができ、これによって、Si（シリコン）やGaAs（ガリウムヒ素）などの既存の半導体材料に比べて高温、高周波、耐電圧、耐環境性に優れたパワーデバイス用半導体材料として期待されている単結晶SiCの実用化を促進することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

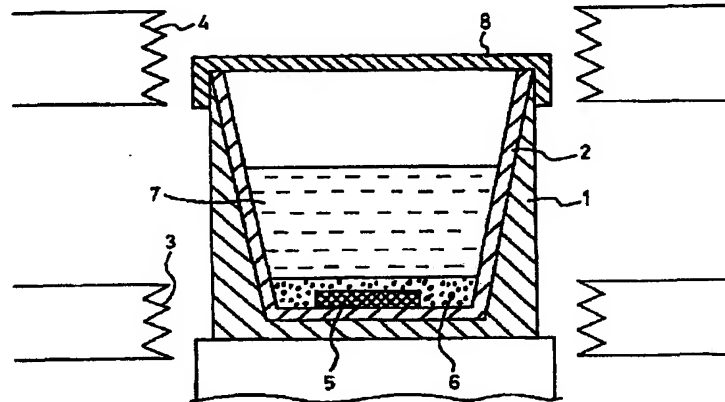
【図1】本発明に係る単結晶SiCの液相育成方法の実施に際し使用される育成装置の概略断面図である。

【図2】同上育成装置による単結晶SiCの育成モデル図である。

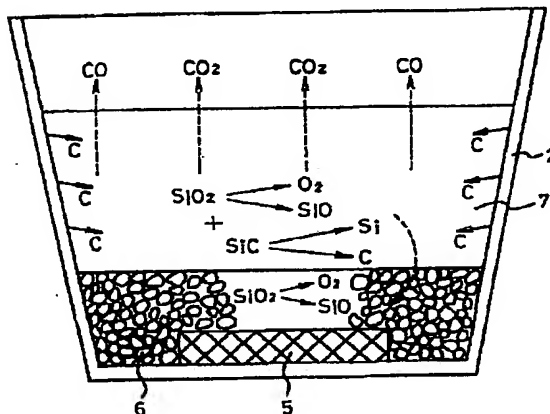
【符号の説明】

- 1 坩堝
- 2 コーティング層
- 5 α-SiC単結晶基板（種結晶）
- 6 SiO<sub>2</sub>粉末
- 7 混合粉末（SiO<sub>2</sub>粉末+SiC粉末）

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年4月7日(2000. 4. 7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】単結晶SiCの液相育成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも炭素(C)原子を含む坩堝内の底部に種結晶となる炭化珪素(SiC)単結晶基板を配置し、このSiC単結晶基板の上面を覆うように坩堝

内に二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)粉末を充填するとともに、さらにその上部にSiO<sub>2</sub>粉末とSiC粉末の混合粉末を充填した状態で、底部側が低温となるように上下の温度差を保ちながら不活性雰囲気中で加熱して両粉末を溶解させ、その融液中に上記SiC単結晶基板を所定時間に亘り浸漬保持させることにより、SiC単結晶基板の表面に単結晶を育成させることを特徴とする単結晶SiCの液相育成方法。

【請求項2】 上記混合粉末におけるSiO<sub>2</sub>粉末とSiC粉末の混合割合は、1:10~10:1の範囲である請求項1に記載の単結晶SiCの液相育成方法。

【請求項3】 上記加熱時における両粉末の温度差を1

0～100℃の範囲に保ちながら坩堝内の上部を2000～2200℃まで加熱昇温させる請求項1または2に記載の単結晶SiCの液相育成方法。

【請求項4】 上記坩堝として、黒鉛製坩堝あるいはその内面にSiCもしくは焼結SiCのコーティング層を施した坩堝を使用する請求項1ないし3のいずれかに記載の単結晶SiCの液相育成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、単結晶SiCの液相育成方法に関するもので、詳しくは、発光ダイオードやX線光学素子、高温半導体電子素子の基板ウエハなどとして用いられる単結晶SiCの液相育成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 SiC（炭化珪素）は、耐熱性および機械的強度に優れているだけでなく、放射線にも強く、さらに不純物の添加によって電子や正孔の価電子制御が容易である上、広い禁制帯幅を持つ（因みに、6H型のSiC単結晶で約3.0eV、4H型のSiC単結晶で3.26eV）ために、Si（シリコン）やGaAs（ガリウムヒ素）などの既存の半導体材料では実現することができない高温、高周波、耐電圧、耐環境性を実現することが可能で、次世代のパワーデバイス用半導体材料として注目され、かつ期待されている。

【0003】 この種の単結晶SiCの育成方法として、従来、黒鉛坩堝内の低温側に種結晶を固定配置し、高温側に原料となるSiC粉末を挿入配置して黒鉛坩堝内を不活性雰囲気中で2100～2400℃の高温に加熱することによって、上記SiC粉末を昇華させて低温側の種結晶の表面上で再結晶させて単結晶の育成を行なう昇華再結晶法（改良レーリー法）が一般的に知られている。

【0004】 しかし、上記の昇華再結晶法により製造された単結晶SiCには多種の欠陥が存在し、性能的にも品質的にも安定した単結晶が得られないという問題がある。その理由は次のとおりである。すなわち、昇華の際、SiC粉末はいったんSi、SiC<sub>1</sub>、Si<sub>1</sub>Cに分解されて気化し、さらに坩堝の構成元素である黒鉛の一部も昇華するために、温度変化によって種結晶の表面に到達するガスの種類が異なり、これらの分圧を化学量論的に正確に制御することは技術的に非常に困難であり、そのために不純物が混入しやすく、その混入した不純物や熱に起因する歪みの影響で結晶欠陥やマイクロバンプ欠陥等が発生しやすい。また、昇華再結晶法では成長条件の変化に伴い結晶の多形転移を生じやすいという欠点もある。

【0005】 このような昇華再結晶法による単結晶SiCの育成方法のもつ問題を解消するものとして、Si液相エピタキシャルによる単結晶SiC育成方法（以下、

LPE法という）が提案されている。このLPE法は、Cを含む坩堝内に収容されたシリコン（Si）融液中に坩堝の構成元素であるCとの反応により生成したSiCを溶解させ、ホルダで支持したSiC単結晶基板をSi融液の低温域に浸漬させることにより、該SiC単結晶基板の表面上にSiC単結晶を成長させる方法である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記したLPE法により製造された単結晶SiCは、昇華再結晶法でみられるようなマイクロバンプ欠陥や結晶欠陥などが少なく、かつ、多形転移の発生もなく、昇華再結晶法で製造される単結晶SiCに比べて品質的に優れている反面、育成速度が10μ/hr.と遅くて単結晶SiCの生産性が低く、生産コストが非常に高価なものになる。その上、バルク状の単結晶SiCを得ようとして長時間に亘る単結晶成長を行なうと、坩堝の低温部や、Si融液の低温域に浸漬されたSiC単結晶基板を支持するためのホルダに多くの多結晶が成長し、この多結晶の成長によって単結晶の成長が妨げられるために、バルク状の単結晶が得られない。したがって、このLPE法はSiC単結晶基板上に極く薄い単結晶SiCを形成する液相エピタキシャル成長に適用できるに過ぎず、バルク状単結晶SiCの育成には適用できない。

【0007】 また、LPE法ではSiCの成長温度がSiの融点よりも300℃程度高温であるために、Siの気化によりSi融液中のSiC濃度が上がって過飽和になりやすく、その結果、Si塊が育成されるSiC単結晶間に封じ込まれて多結晶化しやすいという問題があり、これらのことが既述のようにSiやGaAsなどの既存の半導体材料に比べて多くの優れた特徴を有しながらも、その実用化を阻止する要因になっている。

【0008】 本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、マイクロバンプ欠陥や結晶欠陥等の発生が少なくともに、Si塊の封じ込みによる多結晶化もなく、非常に高品質高性能で、かつ、バルク状の単結晶SiCを効率よく育成することができ、半導体材料としての実用化を促進できる単結晶SiCの液相育成方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明に係る単結晶SiCの液相育成方法は、少なくともC原子を含む坩堝内の底部に種結晶となるSiC単結晶基板を配置し、このSiC単結晶基板の上面を覆うように坩堝内にSiO<sub>2</sub>粉末を充填するとともに、さらにその上部にSiO<sub>2</sub>粉末とSiC粉末の混合粉末を充填した状態で、底部側が低温となるように上下の温度差を保ちながら不活性雰囲気中で加熱して両粉末を溶解させ、その融液中に上記SiC単結晶基板を所定時間に亘り浸漬保持させることにより、SiC単結晶基板の表面に単結晶を育成させることを特徴とするものである。



【0010】上記のような本発明によれば、加熱に伴い下層の $\text{SiO}_2$ 粉末が酸化珪素( $\text{SiO}$ )と $\text{O}_2$ に分解されるとともに、その上層の混合粉末が $\text{Si}$ 原子、 $\text{C}$ 原子、 $\text{SiO}$ および $\text{O}_2$ にそれぞれ分解され、かつ、 $\text{Si}$ が溶融されて $\text{Si}$ 融液が形成される。このとき、 $\text{SiO}_2$ 粉末単独からなる下層と $\text{SiC}$ を含む混合粉末からなる上層とでは、 $\text{SiO}_2$ と $\text{SiC}$ との熱伝導率の差により下層側の方が上層よりも低温になり、このような温度勾配の形成に伴う $\text{Si}$ 融液の拡散、対流によって $\text{C}$ 原子が $\text{Si}$ 融液中の低温域に輸送される。一方、坩堝内の底部に配置された $\text{SiC}$ 単結晶基板は融液中の低温域に浸漬保持されているために、その表面の運動エネルギーは比較的小さい状態に保たれており、輸送されてきた $\text{Si}$ 原子と $\text{C}$ 原子は運動エネルギーの小さい $\text{SiC}$ 単結晶基板の表面上で速やかに反応し、該表面に $\text{SiC}$ エピタキシャル層が成長されることになる。

【0011】また、上記のような $\text{SiC}$ エピタキシャル成長時において、高温域の融液により加熱された坩堝からも $\text{C}$ が分解されて $\text{Si}$ 融液中に溶け込み、上層の混合粉末から分解された $\text{C}$ 原子と相俟って $\text{Si}$ 融液中の $\text{C}$ 原子が過剰になり、その結果、 $\text{SiC}$ 濃度が過飽和になって、 $\text{Si}$ 塊が育成され、これが $\text{SiC}$ 単結晶間に封じ込まれて多結晶化しやすくなる。

【0012】ところが、その過剰 $\text{C}$ 原子を含む $\text{Si}$ 融液が上記の温度勾配に伴う拡散、対流によって低温域に輸送される際、下層の $\text{SiO}_2$ 粉末から分解された $\text{SiO}$ により $\text{C}$ 原子がふるい(フィルター)にかけられることになり、過剰な $\text{C}$ 原子と分解した $\text{O}_2$ との反応により $\text{CO}$ あるいは $\text{CO}_2$ にガス化されて融液の上方(系外)へ排出されるとともに、適正量の $\text{C}$ 原子が低温域に輸送されて $\text{SiC}$ 単結晶基板の表面に供給される。したがって、 $\text{C}$ 原子の過剰に伴う $\text{SiC}$ 濃度の過飽和に起因して $\text{Si}$ 塊が育成され、それが $\text{SiC}$ 単結晶間に封じ込まれることによる多結晶化を生じることなく、液相エピタキシャル成長であることによるマイクロバンプ欠陥などの発生防止と相俟って、高品質高性能で、かつ、バルク状の単結晶 $\text{SiC}$ を育成させることが可能である。

【0013】本発明に係る単結晶 $\text{SiC}$ の液相育成方法において、上層の混合粉末における $\text{SiO}_2$ 粉末と $\text{SiC}$ 粉末の混合割合としては、1:1.0~10:1の範囲であればよいが、最も好ましい混合割合は、後述の実施例でも説明するように4:1である。

【0014】また、本発明に係る単結晶 $\text{SiC}$ の液相育成方法における加熱温度としては、上下両粉末層の温度差を10~100℃の範囲に保ちながら、坩堝内の上部温度が2000~2200℃まで昇温される程度が好ましい。

【0015】また、本発明に係る単結晶 $\text{SiC}$ の液相育成方法に使用する坩堝としては、構成元素として $\text{C}$ 原子を含むものであればよい。具体的には、黒鉛製の坩堝や

$\text{C}$ 、 $\text{SiC}$ または $\text{SiC}$ と窒化アルミニウムとの混合物の焼結体などからなる坩堝を用いればよい。また、坩堝の内面に $\text{SiC}$ もしくは焼結 $\text{SiC}$ のコーティングを施したものを使用してもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面にもついで説明する。図1は本発明に係る単結晶 $\text{SiC}$ の液相育成方法の実施に際し使用される育成装置の概略断面図である。この育成装置は、底内径40mm、上部口径60mm、深さ60mmのカーボン製坩堝1の内面に熱化学的蒸着法(熱CVD法)によって約100μm厚さの $\text{SiC}$ コーティング層2を施している。この坩堝1の底部外周および上部外周にはそれぞれ高周波誘導コイルからなる加熱ヒーター3および4が配設されている。

【0017】そして、上記坩堝1内の底部に、昇華法により直径20mm、厚さ0.4mmの大きさに作製された種結晶、例えば6H型の $\alpha$ - $\text{SiC}$ 単結晶基板5をその $\text{C}$ 軸方向の(0001)面が上面となるように配置し、この $\alpha$ - $\text{SiC}$ 単結晶基板5の上面を覆うように粒径が1μm以下の $\text{SiO}_2$ 粉末6を約1mm厚さで坩堝1内に充填するとともに、さらにその上部に、 $\text{SiO}_2$ 粉末と $\text{SiC}$ 粉末とが1:4の割合に混合された混合粉末7を約40mmの厚さで坩堝1内に充填した上、坩堝1の上部開口をカーボン製の蓋8で閉鎖する。

【0018】この状態で、加熱ヒーター3および4に高周波電流を通して坩堝1をその上下で20~50℃の温度差が保たれ、かつ、不活性ガス雰囲気中で坩堝1の上部が2200℃に昇温されるように誘導加熱することによって、図2のモデル図に示すように、坩堝1内部の上層に充填された混合粉末7の $\text{SiO}_2$ が $\text{SiO}$ と $\text{O}_2$ に、かつ、 $\text{SiC}$ が $\text{Si}$ 原子と $\text{C}$ 原子にそれぞれ分解され、その分解された $\text{Si}$ が溶融されて $\text{Si}$ 融液が形成されるとともに、坩堝1内部の下層に充填された $\text{SiO}_2$ 粉末6が $\text{SiO}$ と $\text{O}_2$ に分解される。

【0019】上記の加熱時において、 $\text{SiO}_2$ 粉末6単独からなる下層と $\text{SiC}$ を含む混合粉末7からなる上層とでは、 $\text{SiO}_2$ と $\text{SiC}$ との熱伝導率の差により下層側の方が上層よりも低温となるような温度勾配が形成されることになり、このような温度勾配の形成に伴う $\text{Si}$ 融液の拡散、対流によって $\text{C}$ 原子が $\text{Si}$ 融液中の低温域に輸送される。一方、 $\alpha$ - $\text{SiC}$ 単結晶基板5は $\text{Si}$ 融液中の低温域に浸漬保持されていることから、その表面の運動エネルギーは比較的小さい状態に保たれており、低温域に輸送されてきた $\text{C}$ 原子は運動エネルギーの小さい $\alpha$ - $\text{SiC}$ 単結晶基板5の表面上で速やかに $\text{Si}$ と反応し、該表面に $\text{SiC}$ エピタキシャル層が成長されることになる。

【0020】上記のごとき $\text{SiC}$ エピタキシャル成長時において、加熱ヒーター3および4ならびに高温域の $\text{Si}$



1 融液により加熱された増場1内面のSiCコーティング層2からもCが分解されてSi 融液中に溶け込むために、混合粉末7から分解されたC原子と相俟ってSi 融液中のC原子は過剰になる。

【0021】ところで、その過剰C原子を含むSi 融液が上記の温度勾配に伴う拡散、対流によって低温域に輸送される際、下層のSiO<sub>2</sub>粉末6から分解されたSiOによりC原子がフィルターにかけられることになり、過剰なC原子と分解したO<sub>2</sub>との反応によりCOあるいはCO<sub>2</sub>にガス化されてSi 融液の上方の空間に至り、かつ、カーボン製蓋8に形成されているガス抜き孔(図示省略する)から増場1外へ排出され、適正量のC原子が低温域に輸送されてα-SiC単結晶基板5の表面に供給されることになって、C原子の過剰に伴うSiC濃度の過飽和に起因してSi塊が育成され、それがSiC単結晶間に封じ込まれることによる多結晶化の発生が起こらない。

【0022】このように多結晶化の発生がないことと、液相エピタキシャル成長であることによるマイクロバンプ欠陥などの発生がないことが相俟って、α-SiC単結晶基板5の表面に高品質高性能で、かつ、厚みの大きい単結晶SiCを育成させることが可能である。

【0023】因みに、上述のように、増場1の上部を誘導加熱によって2200℃に昇温させた状態を4時間保持した後冷却して増場1からα-SiC単結晶基板5を取り出し、その表面のガラス層をダイヤモンド製のワイヤーカッターにより切除した後、弗酸でSiO<sub>2</sub>層を除去してみたところ、α-SiC単結晶基板5の表面に約50μmの単結晶SiCが育成されていることが確認された。

【0024】なお、上記実施の形態では、上記α-SiC単結晶基板5として6H型のものを用いたが、4H型のものを使用してもよい。

【0025】

【発明の効果】以上のように、請求項1及び請求項4に記載の発明によれば、増場内の上下にSiO<sub>2</sub>粉末及びSiC粉末の混合粉末とSiO<sub>2</sub>粉末単独とを層状に充填した状態での加熱処理を採用することにより、種結晶となるSiC単結晶基板の表面の運動エネルギーが小さい状態となるような温度勾配を形成することができるとともに、液相成長では避けられない過剰なC原子の一部をガス化(COあるいはCO<sub>2</sub>)し系外へ排出させつつ、常に適正量のC原子をSi 融液の低温域に配置されたSiC単結晶基板の表面に供給させるようなフィルター作用を生起してC原子の過剰に伴うSiC濃度の過飽和に起因してSi塊が育成され、これがSiC単結晶間に封じ込まれることを防止することができる。したがって、Si 融液による液相エピタキシャル成長であることによるマイクロバンプ欠陥や結晶欠陥等の発生が少なく、Si塊の封じ込みによる多結晶化がないこととの相俟によって、非常に高品質高性能で、かつ、厚みのあるバルク状の単結晶SiCを効率よく育成することができ、これによって、Si(シリコン)やGaAs(ガリウムヒ素)などの既存の半導体材料に比べて高温、高周波、耐電圧、耐環境性に優れたパワーデバイス用半導体材料として期待されている単結晶SiCの実用化を促進することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る単結晶SiCの液相育成方法の実施に際し使用される育成装置の概略断面図である。

【図2】同上育成装置による単結晶SiCの育成モデル図である。

【符号の説明】

- 1 増場
- 2 コーティング層
- 5 α-SiC単結晶基板(種結晶)
- 6 SiO<sub>2</sub>粉末
- 7 混合粉末(SiO<sub>2</sub>粉末+SiC粉末)

フロントページの続き

(72)発明者 平本 雅信

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1

日本ビラー工業株式会社三田工場内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE08 CD04 ED06 EG02

EH07 HA12

5F053 AA32 AA33 BB04 BB12 BB15

BB24 DD02 FF01 FF04 GG01

HH04 LL01 LL02 LL10 RR03